

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2592800号

(45) 発行日 平成9年(1997) 3月19日

(24) 登録日 平成8年(1996) 12月19日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/26	X
G 1 1 B 7/24	5 1 1	8721-5D	G 1 1 B 7/24	5 1 1

発明の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭61-53033

(22) 出願日 昭和61年(1986) 3月11日

(65) 公開番号 特開昭62-209741

(43) 公開日 昭和62年(1987) 9月14日

(73) 特許権者 999999999

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 山田 昇

門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 木村 邦夫

門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(72) 発明者 高尾 正敏

門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 森本 義弘

審査官 藤井 勲

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学情報記録部材

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】基板上に、レーザ光線の照射によってアモルファス相-結晶相間の可逆的な相転移を生じ光学特性の変化を呈する記録薄膜層を備え、前記記録薄膜層の組成が少なくともTe、CeおよびBiの3元素からなり、Te・Ce・Biの3角ダイアグラムにおいて、

B<sub>1</sub>: (Te<sub>3</sub>, Ce<sub>3</sub>, Bi<sub>40</sub>),

C<sub>4</sub>: (Te<sub>4</sub>, Ce<sub>3</sub>, Bi<sub>40</sub>),

D<sub>1</sub>: (Te<sub>4</sub>, Ce<sub>40</sub>, Bi<sub>15</sub>),

E<sub>1</sub>: (Te<sub>3</sub>, Ce<sub>40</sub>, Bi<sub>3</sub>),

E<sub>2</sub>: (Te<sub>40</sub>, Ce<sub>3</sub>, Bi<sub>10</sub>),

B<sub>2</sub>: (Te<sub>2</sub>, Ce<sub>3</sub>, Bi<sub>30</sub>),

の組成点で囲まれた範囲内にあることを特徴とする光学情報記録部材。

【請求項2】記録層の少なくとも一方の面に保護層を有

2

することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の書換え可能な光学情報記録部材。

【請求項3】保護層として酸化物、硫化物、炭化物の中から選ばれるいずれかを用いたことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の光学情報記録部材。

【発明の詳細な説明】

産業上の利用分野

本発明は、光、熱などを用いて高速かつ高密度に情報を記録、消去、再送可能な光学情報記録部材に関するものである。

従来の技術

近年、情報量の増大化、記録、再生の高速化、高密度化に伴い、レーザ光線を利用した光ディスクが注目されている。光ディスクには、一度のみ記録可能な追記型と、記録した信号を消去し何度も使用可能な書き換え可

10

能なものがある。追記型光ディスクには、記録信号を穴あき状態として使用するものや、凹凸を生成させて再生するものがある。書き換え可能なものとして、アモルファスと結晶間の可逆的変化を利用したTe-Ge系カルコナイド薄膜などがよく知られている（例えば特公昭47-26897号公報）。

本発明者らは、先にTe-TeO<sub>2</sub>のような酸化物を含んだ系の相転移による反射率変化を信号とする方式を提案した。さらに、相転移を利用した書き換え可能な光ディスクとして、Te-TeO<sub>2</sub>に対し各種添加物を添加（Sn, Ge, Bi, In, Pb, Tl, Seなど）した例がある（特開昭59-185048号公報）。これらの記録部材は、C/Nが高く、耐湿性に対しても優れるという特徴を有している。

発明が解決しようとする問題点

従来のカルコゲン化合物よりなる書き換え可能な情報記録部材は、一般的に、記録、消去の繰り返しに対する安定性が悪いといった欠点を有する。

この理由は、Te, Geとその他の添加成分が、数度の繰り返しによって、膜中で相分離を生じてしまい、初期と繰り返し後では膜の構成成分が部分的に異なることに起因すると思われる。

消去可能な光ディスクで相転移を利用する場合、通常は、未記録、消去状態を結晶質とし、記録状態を非結晶とする方法がとられる。この場合、記録時にはレーザー光を用いて、一旦、膜を溶融させ急冷によって非晶質にする訳であるが、現在の半導体レーザーにはパワーの限界があることから、できるだけ融点の低い膜が記録感度が高いという点では望ましかった。このために、上述したカルコゲン化合物よりなる膜は、記録感度を向上させるために、できるだけ融点の低い組成、すなわちTeが多い膜組成となっている。ところが、Teが他の添加成分より多いということは、繰り返し時においてそれだけ相分離を起こし易いことを意味する。したがって融点を下げるために添加した過剰のTeをいかに固定して動きにくい組成にするかが、繰り返し特性や、CNR、消去率の経時変動に大きな影響を及ぼすことになる。

酸化物を含んだ記録部材にも、以下に記述する欠点がある。すなわち、消去率が録再消去の繰り返しによって低下することである。

書き換え可能な光ディスクは、通常、初期状態を結晶状態とし、記録状態を非晶質として記録を行なう。消去は初期状態と同様に結晶質とする。この記録部材の結晶質-非晶質間の相転移は、レーザーの徐冷-急冷の条件変化によって達成される。すなわち、レーザー光による加熱後、徐冷によって結晶質となり、急冷によって非結晶となる。したがって記録、消去の繰り返しによって、膜は何度も結晶質、非晶質状態を経ることになる。この場合、膜に酸化物が存在すると、膜の粘性が高いため、カルコゲン化合物の泳動性が少なくなり、膜組成に偏析が生じ易くなる。さらに、酸化物の存在は膜自身の熱伝導を

低下させるので、レーザー光の入射側と反対側の膜間で温度分布差を生じ、膜組成の偏析はやはり生ずる。こうした理由により、酸化物を含んだ膜は、記録、消去の繰り返しによって次第に特性が変化するなどの欠点を有していた。

本発明は、上述した酸化物を含む膜の繰り返し特性を向上させることを目的とし、さらに、カルコゲン化合物よりなる従来組成の欠点（C/Nが低い、消去率が充分ではない、耐湿性、耐熱性が悪い、繰り返し特性が充分ではない）を克服した光学情報記録部材を提供するものである。

問題点を解決するための手段

本発明は、基板上に、レーザー光線の照射によってアモルファス相-結晶相間の可逆的な相転移を生じ光学特性の変化を呈する記録薄膜層を備え、前記記録薄膜層の組成が、少なくともTe, GeおよびBiの3元素からなり、Te・Ge・Biの3角ダイアグラムにおいて、

B<sub>1</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>0</sub>)、C<sub>1</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>0</sub>)、

D<sub>1</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>100</sub>)、E<sub>1</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>100</sub>)、

E<sub>2</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>100</sub>)、B<sub>2</sub>: (Te<sub>100</sub>Ge<sub>0</sub>Bi<sub>100</sub>)

の組成点で囲まれた範囲内にある材料で構成されている。

作用

本発明の特徴は、Te-Ge系にBiを添加して過剰のTeを固定することにある。このBiはTeと化合して化合物Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>を形成し、Te濃度が50at%以上のTe-Ge-Bi系において、その融点は550°C近傍になる。

この温度は共晶組成のTe-Ge, Te-Snなどと比較して200°C近く高い。このことは、上記構成の組成物の熱転移温度（加熱によってアモルファス状態より結晶状態へ転移する温度）が高くなり、熱的な安定性が高いことを意味し、Te, Ge, Bi系薄膜を書き換え可能なメモリー媒体として用いる場合（結晶状態を加熱急冷してアモルファス化し、これを記録媒体として用いるのが通例である）、このアモルファス状態の記録部が加熱に対して安定になり、これによって、記録情報の長期に亘る安定性が確保されることになる。

一方、化学量論組成Te-Ge, Te-Sn、すなわちTe<sub>100</sub>Ge<sub>100</sub>, Te<sub>100</sub>Sn<sub>100</sub>組成に比べると融点が150°C近く低い。このことは、結晶状態のメモリー薄膜の微小部分を加熱溶融後、急冷してアモルファス化し、記録を行なう場合、記録に要するエネルギーが少なくてすむことを意味する。

以上のことから、レーザー光などによる記録感度を著しく低下させることなく、記録信号の熱的安定性に優れた書き換え可能なメモリー媒体が得られる。

実施例

以下本発明の一実施例を図面に基づいて説明する。本発明の光学情報記録部材は、Te-Ge-Biを少なくとも含み構成される。本発明において、Teは単独またはGeあるいはBiと結合し、これがアモルファス状態及び結晶状態

における光学濃度変化を主として担う成分と考えられる。Te-Ge系において、化学量論組成の $\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}$ ではその融点が約725°Cであり、これを加熱熔融し、急冷してアモルファス化するには大きなエネルギー、例えばレーザー光を用いる場合は大きなレーザーパワーを必要とする。

また、共晶組成の例えば $\text{Te}_{35}\text{Ge}_{65}$ のようなTe-Ge系では、その融点は約375°Cであり、記録に要するレーザーパワーは少なくすむが、前述したようにこの系には過剰のTeが存在するためTe-TeGeの分離を生じ易く、これがアモルファス化及び結晶化を繰り返した場合、膜組成の不均一さを生じ、この不均一さが光学情報記録媒体のノイズ成分となる。

Te-Ge-Bi系においては、その融点は組成によって多少異なるが、およそ550°C~630°Cである。したがって、Te-Ge系に比べて記録レーザーパワーが少なくすむ。

また、TeがBiと結合することによって結晶化速度が向上する。これはフリーのTeが存在する場合、その融液から徐冷することによって結晶化する際、融液状態のTeには3配位が存在し、これが徐冷されるときに保持されるためと考えられる。つまり、結晶状態では2配位が安定であるために、一旦凍結された3配位の結合を2配位にする必要があるため、結晶化速度が遅いのであろう。しかしながら、Biを添加することで融液から固化する際に、直ちにTe-Biの結合をつくり、安定化する。このために、結晶化速度が向上し、実用可能な書き換え型メモリー媒体を実現できる。

Biは、Geと結合した残りの過剰Teを固定するので、その必要な濃度（添加量）はTe/Geの量に支配される。

第1図に、Te-Ge-Biを主成分として構成される記録部材の適正範囲を示した。第1図において、各点は以下の組成である。

- A<sub>1</sub>点: ( $\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Bi}_{15}$ )
- B<sub>1</sub>点: ( $\text{Te}_{45}\text{Ge}_{55}\text{Bi}_{10}$ )
- C<sub>1</sub>点: ( $\text{Te}_{40}\text{Ge}_{60}\text{Bi}_{10}$ )
- D<sub>1</sub>点: ( $\text{Te}_{35}\text{Ge}_{65}\text{Bi}_{15}$ )
- E<sub>1</sub>点: ( $\text{Te}_{30}\text{Ge}_{70}\text{Bi}_{10}$ )

上述したように、Biの添加量はTe-Ge系の組成比により異なる。例えば、Geが高濃度域では、Te-Geの結晶化速度が大きいので、Bi濃度は比較的低く、Ge成分の少ない領域では、結晶化速度が小さいため、比較的高濃度のBi添加を必要とする。

上記範囲外にある場合、例えばGe (rich) 側では、高融点のGe-TeGeが母体となるため、記録に要するレーザーに非常に高いパワーが必要となり、メモリー材料として不適である。

また、Te (rich) 側では、アモルファスから結晶への熱転移温度が100°C近傍まで低下し、熱安定性に優れたメモリー媒体が得られない。

さらに、Bi (rich) 側では、記録部と未記録部の信号の光学的コントラストが得難くなり、充分な記録特性が

得られない。

以上述べた理由により、第1図において、点A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>で囲まれた範囲内に限定される。すなわち、この範囲内のTe-Ge-Biの組成物を用いた場合、実用上での結晶質と非晶質との可逆性を利用し、情報の記録、消去、書換えを可能とする光学情報記録媒体が実現できる。

次に、第1図の点A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>によって囲まれた領域について述べる。この領域は、第1図の点A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>で囲まれた範囲より、より実用的な組成範囲を示してある。第1図において、A<sub>1</sub>, B<sub>1</sub>, C<sub>1</sub>, D<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>の各点の組成を以下に示す。

- A<sub>2</sub>点: ( $\text{Te}_{50}\text{Ge}_{50}\text{Bi}_{10}$ )
- B<sub>2</sub>点: ( $\text{Te}_{45}\text{Ge}_{55}\text{Bi}_{10}$ )
- C<sub>2</sub>点: ( $\text{Te}_{40}\text{Ge}_{60}\text{Bi}_{10}$ )
- D<sub>2</sub>点: ( $\text{Te}_{35}\text{Ge}_{65}\text{Bi}_{10}$ )
- E<sub>2</sub>点: ( $\text{Te}_{30}\text{Ge}_{70}\text{Bi}_{10}$ )

この領域のアモルファスから結晶への熱転移温度は130°C~200°Cである。転移温度はA<sub>2</sub>が最も低く、B<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, E<sub>2</sub>の方向にGeあるいはBi濃度が増大するにしたがって熱転移温度は上昇する。特にGe濃度への依存性が大きい。したがって、この点A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>で囲まれた領域内では、点A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>で囲まれた領域に比べると相対的に熱的安定性及びレーザー光記録感度ともに優れている。

第1図中、A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>-E<sub>2</sub>の範囲外であって、かつA<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub>-D<sub>1</sub>-E<sub>1</sub>の範囲内の組成物に関しては、用途、目的に応じた使い分けが必要である。

すなわち、上記組成物のうち、例えばD<sub>2</sub>またはE<sub>2</sub>のようにGe (rich) 側では、融点や結晶化温度が高くなるため、多少大きいレーザーパワーを必要とするが、熱的安定性に優れている。

また、例えばA<sub>2</sub>のようにTe (rich) 側では、融点や結晶化温度が低くなるため、熱的安定性はやや劣るが、極めて高感度のメモリー媒体が得られる。この傾向についてはA<sub>2</sub>でも共通である。

Te-Ge系に対するBiの添加効果は、一般的にメモリー媒体の熱的安定性を意味する熱転移温度を上昇させるとともに、膜の融点を下げ、アモルファス化を容易にする。但し、上述したように、Biの添加は過剰のTeをBi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>として固定するが、Te-Ge-Bi系の融点を550°C近傍にするためには、例えば点C<sub>2</sub>と点D<sub>2</sub>を結ぶ線以上のTe成分が必要である。

以上述べた理由により、本発明のTe-Ge-Biの最適組成は限定される。

次に、本発明による光学情報記録部材の製法について述べる。

第2図は、本発明の記録層を用いて構成した光ディスクの断面模式図である。第2図において、1, 5は基板を示し、材質はポリカーボネート、アクリル樹脂、ガラ

ス、ポリエステルなどの透明な基材を用いることが可能である。2,4はその間に介装された記録膜3の記録、消去の繰り返しによる基材の熱劣化を防ぐものであり、さらに記録膜3を湿度より保護するものである。したがって、保護層2,4の材質、膜厚は、上述した観点より決定され、例えば種々の酸化物、硫化物、炭化物等が適宜適用される。

記録層3は蒸着、スパッタリングなどによって形成される。蒸着で行なう場合は、各組成を単独に蒸着可能な3ソース蒸着機を用いるのが、均一膜を作成できるので望ましい。

記録膜3の膜厚は、保護層2,4の光学特性とのマッチング、すなわち記録部と未記録部との反射率の差が大きくとれる値とする。

以下、具体的な例で本発明を詳述する。

#### 実施例1

3源蒸着が可能な電子ビーム蒸着機を用いて、Te, Ge, Biをそれぞれのソースから基材上に同時に蒸着した。用いた基材は、厚さ0.3mm×φ8mmのガラス板で、蒸着は真空度が $1 \times 10^{-7}$  Torr、基材の回転速度150rpmで行ない、膜厚は1000Åとした。なお、各ソースからの蒸着速度を様々に変化させ、記録膜中のTe, Ge, Biの原子数の割合を調整した。

第1表の組成の割合は、この蒸着の速度より換算した値であるが、代表的な組成をX線マイクロアナライザー(XMA)で行なったところ、仕込値とほぼ同様の定量結果が得られた。したがって、表中の仕込組成は、膜中でも同じと思われる。

上記製法によって作成した試験片の評価方法を以下に記す。

#### 〔転移温度〕

転移温度とは、蒸着直後の非晶質状態の膜が熱によって結晶状態になる開始温度を意味する。

測定は、膜の透過率の測定が可能な装置を用い、ヒーターにより試験片の温度を昇温速度 $1^\circ\text{C}/\text{sec}$ で上昇させた場合の透過率が減少を開始する温度を測定し評価した。転移温度が高いことは、膜が熱的に安定であることを意味する。

#### 〔黒化 白化特性〕

黒化特性とは、非晶質から結晶質への変態に対する転移速度を示したもので、白化特性とは、結晶質から非晶質への転移速度を示したものである。

測定は、φ8mmのガラス片上の記録膜にレンズを用いてレーザ光を集光させ、サンプル片を上下、左右移動可能とした装置を用いて行なった。但し、レーザ光のスポットは $45 \times 0.4 \mu\text{m}$ 、パルス巾200ns、パワー密度 $10.6 \text{mW}/\mu\text{m}^2$ 、波長は900nmを用いた。

黒化特性は、試験片を比較的緩やかに移動させた場合の変態(非晶質から結晶質)の速度を観察し、速度が充分早く、かつ未記録部分と記録部分のコントラスト比が

充分大きいものを◎とした。×は緩やかに移動させても、黒化しないもの、あるいは、コントラスト比が小さいものを示す。○、△は◎と×との中間に位置する。この定性的な表現において、実用可能な黒化特性は○以上である。

次に白化特性について述べる。白化特性を観る場合は、まず、一旦黒化し、その上を試験片を速やかに移動させて急冷状態を作り、白化(結晶質から非晶質)させる。白化状態が◎のものは、移動速度が比較的緩やかでも白化し、しかも非晶質部分と結晶質部分のコントラスト比が大きいものを示す。×は全く白化しないものを示している。○と△とは、◎と×の中間に位置する。

上述した表現によれば、黒化、白化特性とも非常に優れている場合は◎、◎となるが、実際問題としては同じ移動速度でどちらも◎となることはあり得ず、望ましい材料としては、◎、○あるいは◎、△と多少黒化特性が優れているものである。

第1表に、第1図に示した範囲の膜の転移温度、黒化、白化特性の結果を示す。

第 1 表

テストNo.	組成	転移温度 ( $^\circ\text{C}$ )	黒化白化特性	
			黒化	白化
A <sub>1</sub>	Te <sub>80</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>15</sub>	115	◎	△~×
A <sub>2</sub>	Te <sub>75</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>20</sub>	130	◎	△~×
B <sub>1</sub>	Te <sub>85</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>10</sub>	135	◎	△
B <sub>2</sub>	Te <sub>82</sub> Ge <sub>8</sub> Bi <sub>10</sub>	155	◎	○
C <sub>1</sub>	Te <sub>45</sub> Ge <sub>15</sub> Bi <sub>40</sub>	160	◎	△
C <sub>2</sub>	Te <sub>50</sub> Ge <sub>20</sub> Bi <sub>30</sub>	175	○	△
D <sub>1</sub>	Te <sub>45</sub> Ge <sub>40</sub> Bi <sub>15</sub>	195	△~○	○
D <sub>2</sub>	Te <sub>50</sub> Ge <sub>30</sub> Bi <sub>20</sub>	200	△~○	○
E <sub>1</sub>	Te <sub>57</sub> Ge <sub>40</sub> Bi <sub>3</sub>	205	◎	×~△
E <sub>2</sub>	Te <sub>60</sub> Ge <sub>30</sub> Bi <sub>10</sub>	185	◎	△

第1表の結果より明らかなように、第1図に示した範囲にあるTe-Ge-Bi系記録薄膜は、黒化及び白化がそれぞれ可能である。すなわち、この範囲内にある記録部材は、加熱条件、例えば照射するレーザ光線の照射強度、照射時間を適正に選ぶことで、非晶質状態と結晶質状態の何れも状態をもとることが可能であり、換言すると、光学的に情報を記録し、記録された情報を消去することが可能である。

#### 発明の効果

以上本発明によるTe-Ge-Bi系記録薄膜は、耐熱性及び耐湿性に極めて優れ、記録、消去を繰り返しても膜が破壊されることがなく、実用上、極めて優れた光学情報記録部材が得られる。

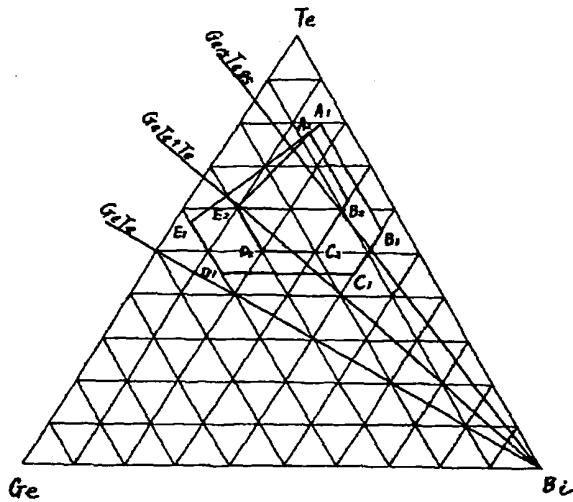
【図面の簡単な説明】

第1図は本発明による光学情報記録部材の組成範囲を示す組成図、第2図は本発明の一実施例における光学情報\*

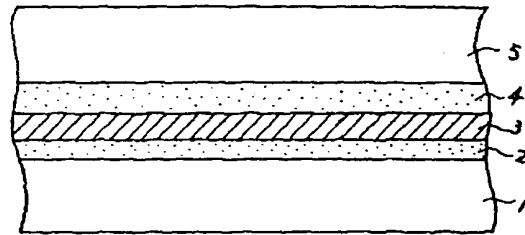
\*記録部材の構成を示した断面図である。

1,5……基板、2,4……保護層、3……記録膜。

【第1図】



【第2図】



1,5 — 基板  
2,4 — 保護層  
3 — 記録膜

フロントページの続き

(72)発明者 佐内 進  
門真市大字門真1006番地 松下電器産業  
株式会社内

(56)参考文献 特開 昭61-31291 (J P, A)  
特開 昭59-68850 (J P, A)  
特開 昭58-203096 (J P, A)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-209741

(43)Date of publication of application : 14.09.1987

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26

(21)Application number : 61-053033

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 11.03.1986

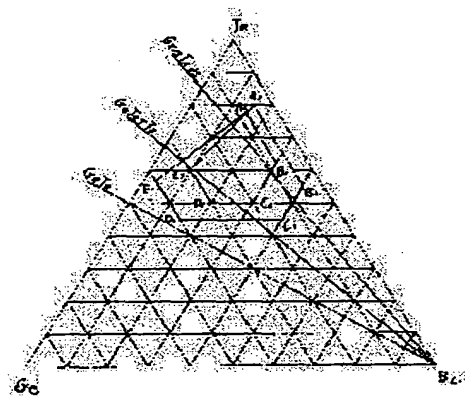
(72)Inventor : YAMADA NOBORU  
KIMURA KUNIO  
TAKAO MASATOSHI  
SANAI SUSUMU

## (54) OPTICAL INFORMATION RECORDING MEMBER

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a recording member having excellent heat resistance and moisture resistance by providing a thin film consisting of at least Te, Ge and Bi.

**CONSTITUTION:** The recording layer is constituted of the thin film consisting of the Te-Ge-Bi compsn. Since the bond of Te-Bi is immediately formed at the time of solidifying from the melt by addition of the Bi, the rate of crystallization is increased and a practicable rewriting type memory medium is realized. The amt. of the Bi to be added fixes the remaining excess Te bound with the Ge and therefore, the necessary concn. of the Bi is governed by the ratio of the Te/Ge and the adequate rate thereof is within the region enclosed by the points: point A1: (Te80Ge5Bi15), point B1: (Te55Ge5Bi40), point C1: (Te45Ge15 Bi40), point D1: (Te45Ge40Bi15), and point E1: (Te57Ge40Bi3). The medium having the excellent thermal stability of a recording signal is thus obtd. without considerably deteriorating the recording sensitivity by laser light, etc.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]



**\* NOTICES \***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] It has the record thin film layer which produces the reversible phase transition between amorphous phase-crystal phases, and presents change of an optical property by irradiation of a laser beam on a substrate. Composition of the aforementioned record thin film layer consists of three elements of Te, germanium, and Bi at least, and it sets in 3 angle diagram of Te-germanium-Bi. B1: (Te55germanium5Bi40), C1: (Te45germanium15Bi40), the optical information record characterized by being within limits surrounded at the forming point of D1: (Te45germanium40Bi15), E1: (Te57germanium40Bi3), E2: (Te60germanium30Bi10), and B-2: (Te62germanium8Bi30), -- a member [Claim 2] the claim characterized by having a protective layer in one [ at least ] field of a record layer -- the optical information record which can rewrite the 1st term publication -- a member [Claim 3] the claim characterized by using either which is chosen from an oxide, a sulfide, and carbide as a protective layer -- optical information record given in the 2nd term -- a member

---

[Translation done.]



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

Field of the Invention this invention relates to the optical information record member which resends [ record, elimination, and ] information at high speed and with high density using light, heat, etc. Prior art In connection with increase-izing of amount of information, record, reproductive improvement in the speed, and densification, the optical disk using the laser beam attracts attention in recent years. The added type recordable only at once of a postscript and the recorded signal are eliminated in an optical disk, and there is a thing in which usable rewriting is possible in it repeatedly. There are what uses a record signal as a fenestrate state, and a thing which is made to generate irregularity and is reproduced in a write once optical disk. The Te-germanium system cull GONAIIDO thin film which used the reversible change during a crystal as a rewritable thing as it is amorphous is known well (for example, JP,47-26897,B).

This invention persons proposed the method which makes a signal reflection factor change by the phase transition of the system which contained an oxide like Te-TeO<sub>2</sub> previously. Furthermore, there are examples (Sn, germanium, Bi, In, Pb, Tl, Se, etc.) which added various additives to Te-TeO<sub>2</sub> as a rewritable optical disk using phase transition (JP,59-185048,A). These record members have the feature of C/N being high and excelling also to moisture resistance.

Trouble which invention tends to solve Generally the rewritable information record member which consists of the conventional chalcogen ghost has the fault that the stability over the repeat of record and elimination is bad.

The addition component of Te, germanium, and others produces phase separation in a film by the repeat of abundance, and this reason is considered to originate in membranous constituents differing partially after the first stage and a repetition.

When using phase transition with an eliminable optical disk, the method of making un-recording and an elimination state a crystalline substance, and usually, making a record state amorphous is taken. In this case, although it was the translation which is made to once carry out melting of the film using a laser beam at the time of record, and is made amorphous by quenching, it was desirable at the point [ be / a limitation of power / in the present semiconductor laser ] that the low film of the melting point has as much as possible high record sensitivity. For this reason, the film which consists of a chalcogen ghost mentioned above has become low composition of the melting point, i.e., the film composition with much Te, as much as possible in order to raise record sensitivity. However, more means that it is so easy to start phase separation at the time of a repeat than the addition component of others [ Te ]. Therefore, whether it is made the composition which fixes superfluous Te added in order to lower the melting point how, and is hard to move will have big influence on a change of a repeat property, and a CNR and the rate of elimination with the passage of time.

The record member containing the oxide also has the fault described below. That is, the rate of elimination is falling by the repeat of rec/play elimination.

A rewritable optical disk makes an initial state a crystallized state, and records by usually making a record state amorphous. Elimination is taken as a crystalline substance like an initial state. The phase

transition between this Records Department material crystalline-substance-being amorphous is attained by condition change of annealing-quenching of laser. That is, it becomes a crystalline substance by annealing after heating by the laser beam, and becomes amorphous by quenching. Therefore, a film will pass through a crystalline substance and an amorphous state repeatedly by the repeat of record and elimination. In this case, since membranous viscosity is high when an oxide exists in a film, the migration nature of a chalcogen ghost decreases and it becomes easy to produce a segregation in film composition. Furthermore, since existence of an oxide reduces own heat conduction of a film, a temperature-distribution difference is produced between the films of an opposite side the incidence side of a laser beam, and the segregation of film composition is produced too. For such a reason, the film containing the oxide had the fault of a property changing with the repeats of record and elimination gradually.

this invention offers further the optical information record member which consists of a chalcogen ghost and which conquered conventionally the fault (the repeat property that the moisture resistance and thermal resistance whose rate of elimination with low C/N is not enough are bad is not enough) of composition for the purpose of raising the repeat property of the film containing the oxide mentioned above.

Means for solving a trouble this invention is equipped with the record thin film layer which produces the reversible phase transition between amorphous phase-crystal phases, and presents change of an optical property by irradiation of a laser beam on a substrate. Composition of the aforementioned record thin film layer consists of three elements of Te, germanium, and Bi at least, and it sets in 3 angle diagram of Te-germanium-Bi. B1: (Te55germanium5Bi40), C1: (Te45germanium15Bi40), D1: (Te45germanium40Bi15), E1: (Te57germanium40Bi3), E2: (Te60germanium30Bi10), B-2 : (Te62germanium8Bi30)

It consists of material which exists within limits surrounded by \*\*\*\*\*.

Operation The feature of this invention is to add Bi in a Te-germanium system and fix superfluous Te to it. This Bi combines with Te, compound Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> is formed, and, as for the melting point, Te concentration becomes about 550 degrees C in the Te-germanium-Bi system beyond 50at%.

This temperature is high about 200 degrees C as compared with Te-germanium of eutectic composition, Te-Sn, etc. As for this, the heat transition temperature (temperature transferred from an amorphous state to a crystallized state by heating) of the constituent of the above-mentioned composition becomes high. When it means that thermal stability is high and uses as Te, germanium, and a memory medium that can rewrite Bi system thin film (carry out heating quenching of the crystallized state, and it amorphous-turns) The Records Department in this amorphous state where usually uses this as a record medium becomes stable to heating, and the stability over the long period of time of recording information will be secured by this.

The melting point is [ stoichiometric-composition Te-germanium, Te-Sn50, i.e., Te50germanium, and Te50Sn50 composition / on the other hand ] low about 150 degrees C. This means that there is little energy which record takes and it ends, when recording by quenching the minute portion of the memory thin film of a crystallized state after heating melting, and turning amorphously.

The rewritable memory medium excellent in the thermal stability of a record signal is obtained from the above thing, without reducing the record sensitivity by the laser beam etc. remarkably.

Example One example of this invention is explained based on a drawing below. The optical information record member of this invention is constituted including Te-germanium-Bi at least. In this invention, it combines with germanium or Bi and Te is considered to be independent or the component for which this mainly bears the optical-density change in an amorphous state and a crystallized state. In a Te-germanium system, in Te50germanium50 of a stoichiometric composition, the melting point is about 725 degrees C, and when using big energy, for example, a laser beam, for carrying out heating fusion, quenching this and making it amorphous, a big laser power is needed.

Moreover, although the melting point is about 375 degrees C, and there are few laser powers which record takes and it ends by Te-germanium system like the eutectic composition 15, for example, Te85germanium, since superfluous Te exists in this system as mentioned above, when it is easy to

produce separation of Te-TeGe and this repeats amorphous-izing and crystallization, the unevenness of film composition is produced and this unevenness serves as a noise component of an optical information record medium.

In a Te-germanium-Bi system, although the melting point changes somewhat with composition, it is about 550 degrees C - 630 degrees C. Therefore, compared with a Te-germanium system, there are few record laser powers and they end.

Moreover, when Te combines with Bi, crystallization speed improves. This is considered because it is held when 3 coordination exists in Te of a melt state and this is annealed, in case it crystallizes by cooling slowly from the melt, when free Te exists. That is, in a crystallized state, since it is necessary to make into 2 coordination combination of 3 coordination once frozen since 2 coordination was stable, crystallization speed will be slow. However, in case it solidifies from a melt by adding Bi, combination of Te-Bi is built and stabilized immediately. For this reason, crystallization speed improves and a usable rewritten type memory medium can be realized.

Since Bi fixes the remaining superfluous Te combined with germanium, the required concentration (addition) is governed by the amount of Te/germanium.

the record constituted considering Te-germanium-Bi as a principal component by the view 1 -- the proper range of a member was shown In a view 1, each point is the following composition.

A1 point : (Te80germanium5Bi15)

B1 point : (Te45germanium5Bi40)

C1 point : (Te45germanium15Bi40)

D1 point : (Te45germanium40Bi15)

E1 point : (Te57germanium40Bi3)

As mentioned above, the addition of Bi changes with composition ratios of a Te-germanium system. For example, since the crystallization speed of Te-germanium is large, Bi concentration has comparatively low germanium in a high concentration region, and in a field with few germanium components, since crystallization speed is small, comparatively high-concentration Bi addition is needed.

In the germanium (rich) side, when it is out of the above-mentioned range, since germanium-TeGe of a high-melting point serves as a parent, very high power is needed for the laser which record takes, and it is unsuitable as a memory material.

Moreover, in the Te (rich) side, the heat transition temperature to an amorphous shell crystal falls to about 100 degrees C, and the memory medium excellent in thermal stability is not obtained.

Furthermore, in the Bi (rich) side, the optical contrast of the signal of the Records Department and the non-Records Department becomes difficult to get, and sufficient recording characteristic is not obtained.

It is limited within limits surrounded by point A1-B1-C1-D1-E1 in the view 1 by the reason explained above. That is, when the constituent of Te-germanium-Bi within the limits of this is used, the crystalline substance which comes out practically, and the reversibility of being amorphous are used, and the optical information record medium which enables informational record, elimination, and rewriting can be realized.

Next, the field surrounded by point A2-B-2-C2-D2-E2 of a view 1 is described. This field has shown the composition range more practical than the range surrounded by point A1-B1-C1-D1-E1 of a view 1. In a view 1, composition of each point of A2, B-2, and C2, D2 and E2 is shown below.

A2 point : (Te78germanium8Bi14)

B-2 point : (Te62germanium8Bi30)

C2 point : (Te50germanium20Bi30)

D2 point : (Te50germanium30Bi20)

E2 point : (Te60germanium30Bi10)

The heat transition temperature to the amorphous shell crystal of this field is 130 degrees C - 200 degrees C. Heat transition temperature rises as A2 is the lowest as for transition temperature and germanium or Bi concentration increases in the direction of B-2, and C2, D2 and E2. Especially the dependency to germanium concentration is large. Therefore, in the field surrounded by these point A2-

B-2-C2-D2-E2, thermal stability and laser beam record sensitivity are relatively excellent compared with the field surrounded by point A1-B1-C1-D1-E1.

A2-B-2-C2-D2-E2 are out of range among the 1st view, and the proper use corresponding to the use and the purpose about the constituent of A1-B1-C1-D1-E1 within the limits is required.

That is, like D1 or E1 among the above-mentioned constituents, since the melting point and crystallization temperature become high, although a large laser power is somewhat needed in the germanium (rich) side, it excels in thermal stability.

Moreover, for example like A1, by the Te (rich) side, since the melting point and crystallization temperature become low, although thermal stability is a little inferior, the memory medium of high sensitivity is obtained extremely. About this inclination, it is common also to A2.

The addition effect of Bi to a Te-germanium system lowers the membranous melting point, and makes amorphous-ization easy while it raises the heat transition temperature which generally means the thermal stability of a memory medium. However, although addition of Bi fixes superfluous Te as  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  as mentioned above, in order to make the melting point of a Te-germanium-Bi system into about 550 degrees C, Te component more than the line which connects a point C2 and a point D2 is required. The optimal composition of Te-germanium-Bi of this invention is limited by the reason explained above.

next, the optical information record by this invention -- the process of a member is described

A view 2 is a cross section of the optical disk constituted using the record layer of this invention. In a view 2, 1 and 5 show a substrate and the quality of the material can use transparent base materials, such as a polycarbonate, acrylic resin, glass, and polyester. 2 and 4 prevent the heat deterioration of the base material by record of the record film 3 infixed between them, and the repeat of elimination, and protect record film 3 from humidity further. Therefore, the quality of the material of protective layers 2 and 4 and thickness are determined from the viewpoint mentioned above, for example, various oxides, a sulfide, carbide, etc. are applied suitably.

The record layer 3 is formed of vacuum evaporation, sputtering, etc. When carrying out by vacuum evaporation, since using 3 source vacuum evaporation machine in which vacuum evaporation is independently possible for each composition can create a homogeneous membrane, it is desirable.

Thickness of record film 3 is taken as the value which can take the large difference of matching with the optical property of protective layers 2 and 4, i.e., the reflection factor of the Records Department and the non-Records Department.

Hereafter, this invention is explained in full detail in a concrete example.

Example 1 Te, germanium, and Bi were simultaneously deposited on the base material from each source using the electron-beam-evaporation machine in which the source vacuum evaporation of three is possible. The used base material was the glass plate of 8mm of thickness 0.3 mmxphi, the degree of vacuum performed vacuum evaporation by  $1 \times 10^{-5}$  Torr and rotational-speed 150rpm of a base material, and thickness could be 1000A. In addition, the evaporation rate from each source was changed variously, and the rate of the atomic number of Te, germanium, and Bi in record film was adjusted.

Although the rate of composition of the 1st table was the value converted from the speed of this vacuum evaporation, when typical composition was performed by the X-ray microanalyser (XMA), the almost same fixed quantity result as a brewing value was obtained. Therefore, it is thought that brewing composition of front Naka is the same also in a film.

The evaluation method of the test piece created by the above-mentioned process is described below.

[Transition temperature]

Transition temperature means the start temperature from which the film of the amorphous state immediately after vacuum evaporation will be in a crystallized state with heat.

Using the equipment which can measure membranous permeability, measurement measured the temperature to which the permeability at the time of raising the temperature of a test piece by 1 degree C of programming rates and sec at a heater starts reduction, and was evaluated. That transition temperature is high means that a film is thermally stable.

[Melanism milkiness property]

A melanism property is what showed the transition speed to the transformation to an amorphous shell crystalline substance, and a milkiness property shows the transition speed from a crystalline substance to an amorphous substance.

Measurement used the lens for  $\phi 8\text{mm}$  glass Kataue's record film, made the laser beam condense, and was performed using the equipment which enabled the upper and lower sides and right-and-left movement of the piece of a sample. However, the spot of a laser beam used 2 and wavelength used 900nm  $45 \times 0.4$  micrometers, the pulse width for 200ns, and the power density of 10.6mW/micrometer.

The melanism property observed the speed of the transformation (since amorphous crystalline substance) at the time of moving a test piece comparatively gently, and speed made O what has the sufficiently large enough contrast ratio of the portion non-recorded [ early and ] and a record portion. Even if it moves x gently, it shows the thing which does not carry out melanism, or what has a small contrast ratio. O \*\* is located in the middle of O and x. In this qualitative expression, a usable melanism property is more than O.

Next, a milkiness property is described. When seeing a milkiness property, first, melanism is once carried out, a test piece is promptly moved for a it top, and a quenching state is made to make and milk (amorphous from a crystalline substance). A milkiness state milks, even when the thing of O has comparatively loose traverse speed, and moreover, it shows what has the large contrast ratio of an amorphous portion and a crystalline-substance portion. x shows what is not milked at all. O \*\* is located in the middle of O and x.

Although according to expression mentioned above it becomes O and O when melanism and the milkiness property are very much excellent, O and a bird clapper cannot have neither by the traverse speed same as a practical question, and the melanism property is somewhat excellent with O, O or O, and \*\* as a desirable material.

The result of the transition temperature of the film of the range shown in the view 1, melanism, and a milkiness property is shown in the 1st table.

第 1 表

テスト№	組成	転移温度 (°C)	黒化白化特性	
			黒化	白化
A <sub>1</sub>	Te <sub>8.0</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>1.5</sub>	115	◎	△～×
A <sub>2</sub>	Te <sub>7.8</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>1.4</sub>	130	◎	△～×
B <sub>1</sub>	Te <sub>5.5</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>4.0</sub>	135	◎	△
B <sub>2</sub>	Te <sub>6.2</sub> Ge <sub>5</sub> Bi <sub>3.0</sub>	155	◎	○
C <sub>1</sub>	Te <sub>4.5</sub> Ge <sub>1.5</sub> Bi <sub>4.0</sub>	160	◎	△
C <sub>2</sub>	Te <sub>5.0</sub> Ge <sub>2.0</sub> Bi <sub>3.0</sub>	175	○	△
D <sub>1</sub>	Te <sub>4.5</sub> Ge <sub>4.0</sub> Bi <sub>1.5</sub>	195	△～○	○
D <sub>2</sub>	Te <sub>5.0</sub> Ge <sub>3.0</sub> Bi <sub>2.0</sub>	200	△～○	○
E <sub>1</sub>	Te <sub>5.7</sub> Ge <sub>4.0</sub> Bi <sub>3</sub>	205	◎	×～△
E <sub>2</sub>	Te <sub>6.0</sub> Ge <sub>3.0</sub> Bi <sub>1.0</sub>	185	◎	△

Melanism and a white blush mark are possible for the Te-germanium-Bi system record thin film in the range shown in the view 1 respectively so that more clearly than the result of the 1st table. That is, the record member which is within the limits of this is choosing heating conditions, for example, the irradiation intensity of a laser beam to irradiate, and irradiation time proper, both an amorphous state and a crystalline-substance state can also take a state, if it is put in another way, information is recorded optically and it can eliminate the recorded information.

Effect of the invention Above, the Te-germanium-Bi system record thin film by this invention is extremely excellent in thermal resistance and moisture resistance, and even if it repeats record and elimination, the optical information record member which a film was not destroyed and was extremely excellent practically is obtained.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DESCRIPTION OF DRAWINGS

---

[Brief Description of the Drawings]

optical information record according [ a view 1 ] to this invention -- optical information record [ in / one example of this invention / in the composition diagram showing the composition range of a member, and a view 2 ] -- it is the cross section having shown the composition of a member  
1 5 [ .. Record film. ] .... 2 A substrate, 4 .. A protective layer, 3

---

[Translation done.]

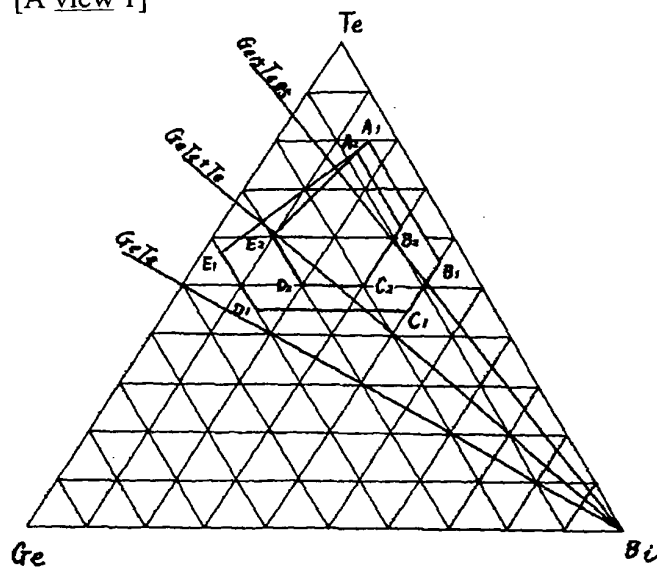
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

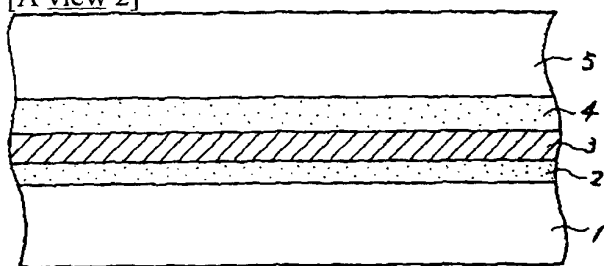
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

[A view 1]



[A view 2]



- 1.5 --- 基板  
 2.4 --- 保護層  
 3 --- 碲鍍膜



[Translation done.]